

PCT/JP 2005/001641

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

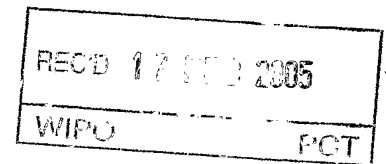
28. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 5 8 9 7 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 5 8 9 7 6]



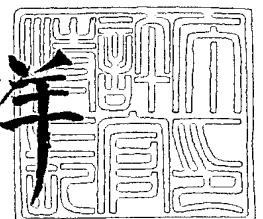
出 願 人
Applicant(s): 帝人デュポンフィルム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 3 0 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 P37757
【提出日】 平成16年 5月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B29C 55/12
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
 【氏名】 久保 耕司
【特許出願人】
 【識別番号】 301020226
 【氏名又は名称】 帝人デュポンフィルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 135162
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203438

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

2 0 0 ℃で 1 0 分間処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が 0 . 8 % 以下であるポリエステルフィルムの片面に透明導電層を形成し、そのうえに酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物を 1 7 0 ~ 2 5 0 ℃で焼き付けることにより多孔質半導体層を形成することを特徴とする、色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の製造方法にて製造された、色素増感型太陽電池用電極。

【書類名】明細書

【発明の名称】色素増感型太陽電池用電極の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は色素増感型太陽電池用電極の製造方法に関し、更に詳しくは太陽電池の光発電性能を向上することができる、色素増感型太陽電池用電極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

色素増感型太陽電池は、色素増感半導体微粒子を用いた光電変換素子が提案されて以来 [「ネイチャー (Nature)」 第353巻、第737～740ページ、(1991年)]、シリコン系太陽電池に替る新たな太陽電池として注目されている。特に、支持体としてプラスチックフィルムを用いた色素増感型太陽電池は、柔軟化や軽量化が可能であり、数多くの検討がなされてきた。

【0003】

プラスチックフィルムの中でもポリエステルフィルムは、安価でありながら高透明でかつ耐熱性を有するため、色素増感型太陽電池用の支持体として有用な素材である。しかしながら、ポリエステルフィルムの物性を適切に設計し、それに合わせた温度で半導体層を焼結させないと、実用的な光発電性能が得られないという問題があった。

【0004】

色素増感型太陽電池の半導体層は、より多くの色素を吸着させることを目的として、一般的に微粒子を焼結させて、多孔質構造を形成させる。

【0005】

しかしながら、プラスチックフィルムを支持体として用いた場合、この焼結のための温度を十分に高くすることが出来ず、結果として電荷キャリア輸送効率が低下するために、ガラスを支持体として用いた場合に比べて光発電性能が著しく劣るという問題がある。

【0006】

【特許文献1】特開平11-288745号公報

【特許文献2】特開2001-160426号公報

【特許文献3】特開2002-50413号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、透明導電層と多孔質半導体層の密着性に優れ、光発電性能の高いプラスチック基材色素増感太陽電池を作成することができる電極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち本発明は、200℃で10分間処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が0.8%以下であるポリエステルフィルムの片面に透明導電層を形成し、そのうえに酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を170～250℃で焼き付けることにより多孔質半導体層を形成することを特徴とする、色素増感型太陽電池用電極の製造方法である。

【0009】

本発明によれば、200℃で10分間処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が0.8%以下であるポリエステルフィルム、およびその片面に形成された透明導電層、さらにそのうえに形成された酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズの中から選ばれる少なくとも1種の酸化物からなる多孔質半導体層、から構成される色素増感型太陽電池用電極が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、透明導電層と多孔質半導体層の密着性に優れ、光発電性能の高いプラスチック基材色素増感太陽電池を作成することができる電極を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔ポリエステルフィルム〕

本発明において、ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。

【0012】

かかるポリエステルの具体例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等を例示することができ、これらの共重合体またはこれと小割合の他樹脂とのブレンドであってもよい。これらのポリエステルのうち、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートが力学的物性や光学物性等のバランスが良いので好ましい。特にポリエチレン-2,6-ナフタレートは機械的強度の大きさ、熱収縮率の小ささ、加熱時のオリゴマー発生量の少なさなどの点でポリエチレンテレフタレートにまさっているで最も好ましい。

【0013】

ポリエステルは、ホモポリマーでも、第三成分を共重合したコポリマーでもよいが、ホモポリマーが好ましい。ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合、コポリマーとしてイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートが最適である。このイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートは、イソフタル酸が5mol%以下であることが好ましい。ポリエステルにはイソフタル酸以外の共重合成分または共重合アルコール成分が、その特性を損なわない範囲、例えば全酸成分又は全アルコール成分に対して3mol%以下の割合で、共重合されていてもよい。該共重合酸成分としては、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸等が例示でき、またアルコール成分としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の如き脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができる。

【0014】

ポリエステルがポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートである場合、主たるジカルボン酸成分としてナフタレンジカルボン酸が用いられ、主たるグリコール成分としてエチレングリコールが用いられる。ナフタレンジカルボン酸としては、たとえば2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸を挙げることができ、これらの中で2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。ここで「主たる」とは、本発明のフィルムの成分であるポリマーの構成成分において全繰返し単位の少なくとも90mol%、好ましくは少なくとも95mol%を意味する。

【0015】

コポリマーである場合、コポリマーを構成する共重合成分としては、分子内に2つのエステル形成性官能基を有する化合物を用いることができ、かかる化合物としては例えば、蔞酸、アジピン酸、フタル酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の如きジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸の如きオキシカルボン酸、或いはプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレ

ングリコール、シクロヘキサンジメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、9, 9'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールの如き2価アルコールを好ましく用いることができる。

【0016】

これらの化合物は1種のみ用いてもよく、2種以上を用いてもよい。また、これらの中で好ましくは酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、p-オキシ安息香酸であり、グリコール成分としてはトリメチレングリコール、シクロヘキサンジメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物、9, 9'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンである。

【0017】

また、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは、例えば安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールなどの一官能性化合物によって末端の水酸基および／またはカルボキシル基の一部または全部を封鎖したものであってよく、極く少量の例えばトリメリット酸、グリセリン、ペンタエリスリトール等の如き三官能以上のエステル形成性化合物で実質的に線状のポリマーが得られる範囲内で共重合したものであってもよい。

【0018】

本発明におけるポリエステルは従来公知の方法で、例えばジカルボン酸とグリコールの反応で直接低重合度ポリエステルを得る方法や、ジカルボン酸の低級アルキルエステルとグリコールとを従来公知のエステル交換触媒である、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、チタン、ジルコニウム、マンガン、コバルトを含む化合物の一種または二種以上を用いて反応させた後、重合触媒の存在下で重合反応を行う方法で得ることができる。重合触媒としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウムで代表されるようなゲルマニウム化合物、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラフェニルチタネートまたはこれらの部分加水分解物、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルカリウム、チタントリスアセチルアセトネートのようなチタン化合物を用いることができる。

【0019】

エステル交換反応を経由して重合を行う場合は、重合反応前にエステル交換触媒を失活させる目的でトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、正リン酸等のリン化合物が通常は添加されるが、リン元素としてのポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート中の含有量が20~100ppmであることがポリエステルの熱安定性の点から好ましい。

【0020】

なお、ポリエステルは、熔融重合後これをチップ化し、加熱減圧下または窒素などの不活性気流中において更に固相重合を施してもよい。

【0021】

本発明においてポリエステルは、エチレンテレフタレート単位またはエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート単位を90モル%以上、好ましくは95%以上、更に好ましくは97%以上有するポリエステルが好ましい。

【0022】

ポリエステルの固有粘度は0.40dl/g以上であることが好ましく、0.40~0.90dl/gであることが更に好ましい。固有粘度が0.40dl/g未満では工程切断が多発することがある。また0.9dl/gより高いと熔融粘度が高いため熔融押出しが困難になり、重合時間が長く不経済であり好ましくない。

【0023】

本発明におけるポリエステルフィルムは、実質的に粒子を含有しないことが好ましい。粒子を含有していると高透明性が損なわれたり、表面が粗面化し透明導電層の加工が困難

になることがある。

【0024】

本発明におけるポリエステルフィルムは、200℃で10分処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が0.8%以下、好ましくは0.5%以下、更に好ましくは0.3%以下である。熱収縮率の差の絶対値が0.8%を越えると、半導体層を焼き付ける際、積層フィルムの透明導電層と多孔質半導体の密着性が悪化し、色素増感型太陽電池を作成した際、十分な光発電性能が得られなくなる。

【0025】

なお、ポリエステルフィルムを200℃で10分処理した際のフィルムの長手方向の熱収縮率は、透明導電層と多孔質半導体の密着性を良好にするために小さいほうが好ましく、好ましくは0~0.5%、さらに好ましくは0~0.3%である。

【0026】

本発明におけるポリエステルフィルムは、より効率良く光発電を行うために、ヘーズ値が1.5%以下であることが好ましい。さらに好ましいヘーズ値は1.0%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

【0027】

本発明におけるポリエステルフィルムの3次元中心線平均粗さは、両面共に好ましくは0.0001~0.02 μ m、さらに好ましくは、0.0001~0.015 μ m、さらに好ましくは0.0001~0.010 μ mである。特に、少なくとも片面の3次元中心線平均粗さが0.0001~0.005 μ mであると、透明導電層の加工がしやすくなるので好ましい。少なくとも片面の最も好ましい表面粗さは、0.0005~0.004 μ mである。

【0028】

本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは10~500 μ mであることが好ましく、より好ましくは20~400 μ m、更に好ましくは50~300 μ mである。

【0029】

次に、本発明におけるポリエステルフィルムの好ましい製造方法について説明する。なおガラス転位温度を T_g と略記する。本発明におけるポリエステルフィルムは、ポリエステルをフィルム状に熔融押出し、キャストイングドラムで冷却固化させて未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ で長手方向に1回もしくは2回以上合計の倍率が3倍~6倍になるよう延伸し、その後 $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ で幅方向に倍率が3~5倍になるように延伸し、必要に応じて更に $T_m 180^\circ\text{C} \sim 255^\circ\text{C}$ で1~60秒間熱処理を行うことにより得ることができる。ポリエステルフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差、および長手方向の熱収縮を小さくするためには、特開平57-57628号公報に示されるような、熱処理工程で縦方向に収縮せしめる方法や、特開平1-275031号公報に示されるような、フィルムを懸垂状態で弛緩熱処理する方法を用いるとよい。

【0030】

[透明導電層]

本発明において、ポリエステルフィルムのうえに形成する透明導電層は、通常、導電性の金属酸化物（例えばフッ素ドーパ酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物（ITO）、インジウム-亜鉛複合酸化物（IZO）など）、金属の薄膜（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウムなど）、炭素材料を用いることができる。この導電層は2種以上を積層したり、複合化させたものでも良い。この中でITOとIZOは、光線透過率が高く低抵抗であるため、特に好ましい。表面抵抗の範囲は100 Ω/\square 以下が好ましく、更に好ましくは40 Ω/\square 以下である。

【0031】

本発明における透明導電層の表面張力は、好ましくは40mN/m以上、さらに好ましくは65mN/m以上である。表面張力が40mN/m未満であると、透明導電層と多孔質半導体の密着性が劣ることがあり、特に表面張力が65mN/m以上であると、溶媒の

主成分が水である水性塗液の塗布による多孔質半導体層の形成が容易になり好ましい。

【0032】

上記の表面張力を達成するためには、(1) 透明導電性薄膜を酸性もしくはアルカリ性溶液で表面を活性化する方法、(2) 紫外線や電子線を薄膜表面に照射して活性化する方法、または(3) コロナ処理やプラズマ処理を施して活性化する方法、によって透明導電層を形成するとよい。中でもプラズマ処理により表面を活性化する方法は、高い表面張力が得られるため、特に好ましい。

【0033】

[易接着層]

また、ポリエステルフィルムと透明導電層との密着性を向上させるために、透明導電層を設ける前のポリエステルフィルムのうえには易接着層を設けることが好ましい。

【0034】

易接着層の厚みは、好ましくは10～200 nm、さらに好ましくは20～150 nmである。易接着層の厚みが10 nm未満であると密着性を向上させる効果が乏しく、200 nmを超えると易接着層の凝集破壊が発生しやすくなり密着性が低下することがあり好ましくない。

【0035】

易接着層を設ける方法としては、ポリエステルフィルムの製造過程で塗工により設ける方法が好ましく、さらには配向結晶化が完了する前のポリエステルフィルムに塗布するのが好ましい。ここで、結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムとしては、例えば未延伸フィルム、未延伸フィルムを縦方向または横方向の何れか一方に配向せしめた一軸配向フィルム、さらには縦方向および横方向の二方向に低倍率延伸配向せしめたもの(最終的に縦方向また横方向に再延伸せしめて配向結晶化を完了せしめる前の二軸延伸フィルム)を用いることができる。なかでも、未延伸フィルムまたは一方向に配向せしめた一軸延伸フィルムに、上記組成物の水性塗液を塗布し、そのまま縦延伸および/または横延伸と熱固定とを施すのが好ましい。

【0036】

易接着層の構成材としては、ポリエステルフィルムと透明導電層の双方に優れた接着性を示すもので、具体的にはポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタンアクリル樹脂、シリコンアクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリシロキサン樹脂を例示できる。これらの樹脂は単独、または2種以上の混合物として用いることができる。

【0037】

[ハードコート]

あらに、ポリエステルフィルムと透明導電層との密着性、特に密着の耐久性を向上させるために、透明導電層を設ける前に易接着層のうえにハードコート層を設けておくことが好ましい。ハードコート層を設ける方法としては、易接着層を設けたポリエステルフィルム上に塗工する方法が好ましい。ハードコート層の構成材としては、易接着層および透明導電層の双方に優れた密着性を示すものであればよく、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、UV硬化系樹脂、エポキシ系樹脂等の樹脂成分やこれらとアルミナ、シリカ、マイカ等の無機粒子の混合物などが例示できる。ハードコート層の厚みは0.01～20 μ mであることが好ましく、特に1～10 μ mであることが好ましい。

【0038】

[反射防止層]

光線透過率を上げて光発電効率を高めることを目的として、透明導電層とは反対側の面には、反射防止層を設けてもよい。反射防止層を設ける方法として、ポリエステルフィルムの屈折率とは異なる屈折率を有する素材を単層もしくは2層以上に積層形成する方法が好ましく採用される。単層構造の場合は、基材フィルムよりも小さな屈折率を有する素材を使用するのがよく、また2層以上の多層構造とする場合は、積層フィルムと隣接する層はポリエステルフィルムよりも大きな屈折率を有する素材とし、その上に積層される層には、これよりも小さな屈折率を有する素材を選択することが好ましい。

【0039】

このような反射防止処理層を構成する素材としては、有機材料、無機材料の如何を問わず上記屈折率の関係を満足するものであればよいが、好ましい例としては、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaAlF_4 、 SiO_2 、 ThF_4 、 ZrO_2 、 Nd_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZnS 、 In_2O_3 などの誘電体が挙げられる。

【0040】

上記反射防止処理層を積層する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法などのドライコーティング法でも、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式などのウェットコーティング法でも構わない。更に上記反射防止処理層の積層に先立って、コロナ放電処理、プラズマ処理、スパッタエッチング処理、電子線照射処理、紫外線照射処理、プライマ処理、易接着処理などの公知の前処理を施してもよい。

【0041】

[多孔質半導体層]

本発明においては、上述の積層フィルムの透明導電層の上に多孔質半導体層を形成する。この多孔質半導体層の形成は、透明導電層のうえに、酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を170～250℃で焼き付けることにより行なわれる。この酸化物はn型半導体として多孔質半導体層を構成する。これらの半導体の複数を複合させた半導体材料を用いてもよい。

【0042】

本発明においては、支持体のフィルムのうえに塗設した半導体微粒子の層に対し、半導体微粒子同士の電子的接触の強化と、支持体との密着性の向上のために、170～250℃、好ましくは180～230℃、さらに好ましくは190～220℃で加熱処理を施し、多孔質半導体層をフィルムに焼き付ける。加熱処理温度が170℃未満であると、半導体微粒子の電子的接触が十分強化できず、色素増感型太陽電池を作成した場合、光発電効率が低下する。他方、250℃を越える温度で加熱処理を行うと、ポリエステルフィルム支持体の加熱による変形が著しくなり、透明導電層と多孔質半導体層の密着力が低下する。

【0043】

この多孔質半導体層は、半導体の超微粒子が焼結又は融着した構造をとる。超微粒子の粒径は、一次粒子の平均粒径として好ましくは5～100nm、特に好ましくは5～50nmである。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば一次粒子の平均粒径300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0044】

多孔質半導体層を構成する超微粒子は、例えば公知のゾルーゲル法や気相熱分解法（2001年技術教育出版社発行、柳田祥三監修、「色素増感太陽電池の基礎と応用」又は1995年技術情報協会発行、「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」参照）によって調製することができる。

【0045】

多孔質半導体層の形成は、例えば塗布法、すなわち多孔質半導体を含む分散液を積層フィルムの透明導電層の上に塗布し、加熱乾燥することによって多孔質層を支持体上に固定化するのが望ましい。

【0046】

この際、半導体微粒子の分散液を調整するには、前述のゾルーゲル法の他に、溶媒中で微粒子を化学反応の共沈生成物として析出させる方法、超音波照射や機械的粉碎によって超微粒子に粉碎して分散する方法などを用いることができる。分散媒としては、水又は各種の有機溶媒を用い、分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸又はキレート剤などを分散助剤として少量加えて、支持体上へ塗布し、製膜する。

【0047】

この塗布は、ローラ法、ディップ法、エアーナイフ法、ブレード法、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法など、これまで塗布加工に際し慣用されている任意の方法を用いて行うことができる。また汎用機によるスピン法やスプレー法も用いることができる。凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷のような湿式印刷を用いて塗布してもよい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0048】

そのほか、電着によって粒子の薄膜を担持する方法も用いることができる。すなわち、半導体微粒子を適当な低伝導度の溶媒、例えば純水、アルコールやアセトニトリル、THFなどの極性有機溶媒、ヘキサン、クロロホルムなどの非極性有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒に添加し、凝集のないよう均一に分散し、電着すべき導電性樹脂シート電極と対極とを一定の間隔で平行に対向させ、この間隙に上記の分散液を注入し、両電極間に直流電圧を印加する。このようにして、分散液の濃度と電極間隔を選択することにより、基板電極に一定かつ均一な厚みの電着膜が形成される。

【0049】

半導体微粒子の分散液は、半導体微粒子が支持体 1 m^2 当り、好ましくは $0.5 \sim 5 \sim 20\text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $5 \sim 10\text{ g/m}^2$ となる量で塗布するとよい。

【0050】

本発明においては、塗設した半導体微粒子の層に対し、半導体微粒子同士の電子的接触の強化と、支持体との密着性の向上のために、 $170 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $190 \sim 220^\circ\text{C}$ で加熱処理を施し、多孔質半導体層をフィルムに焼き付ける。加熱処理温度が 170°C 未満であると、半導体微粒子の電子的接触が十分強化できず、色素増感型太陽電池を作成した場合、光発電効率が低下する。他方、 250°C を越える温度で加熱処理を行うと、ポリエステルフィルム支持体の加熱による変形が著しくなり、透明導電層と多孔質半導体層の密着力が低下する。

【0051】

さらに、半導体微粒子に対して該微粒子が強く吸収する紫外光などを照射したり、マイクロ波を照射して微粒子層を加熱することにより、微粒子の間の物理的接合を強める処理を行ってもよい。

【0052】

多孔質半導体層は、好ましくは $1 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2 \sim 6\text{ }\mu\text{m}$ の厚みとなるように形成する。この範囲であれば高い透明度を得ることができる。

【0053】

なお、多孔質半導体を担持する透明導電層が対極と電氣的に短絡することを防止するなどの目的のため、予め透明導電層の上に下塗り層を設けておいてもよい。この下塗り層としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、特に TiO_2 が好ましい。この下塗り層は、例えば Electrochim, Acta 40, 643~652 (1995) に記載されているスプレーパイロリシス法その他、スパッタ法などにより設けることができる。この下塗り層の好ましい膜厚は $5 \sim 1000\text{ nm}$ 以下、特に $10 \sim 500\text{ nm}$ である。

【0054】

[色素増感太陽電池の作成]

本発明で得られる電極を用いて色素増感型太陽電池を作成するには、例えば以下の方法を用いることができる。

(1) 本発明の電極の多孔質半導体層に色素を吸着させる。ルテニウムビピリジン系錯体(ルテニウム錯体)に代表される有機金属錯体色素、シアニン系色素、クマリン系色素、キサンテン系色素、ポルフィリン系色素など、可視光領域および赤外光領域の光を吸収する特性を有する色素を、アルコールやトルエンなどの溶媒に溶解させて色素溶液を作成し、多孔質半導体層を浸漬するか、多孔質半導体層に噴霧または塗布する。(電極A)

(2) 対極としては、本発明の積層フィルムの透明導電層側に、薄い白金層をスパッタ法

により形成したものをを用いる。(電極B)

(3) 上記電極Aと電極Bを、熱圧着性のポリエチレンフィルム製フレーム型スペーサー(厚さ $20\mu\text{m}$)を挿入して重ね合わせ、スペーサー部を 120°C に加熱し、両電極を圧着する。さらに、そのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールする。

(4) シートのコーナー部にあらかじめ設けた電解液注入用の小孔を通して、ヨウ化リチウムとヨウ素(モル比3:2)ならびにスペーサーとして平均粒径 $20\mu\text{m}$ のナイロンビーズを3重量%含む電解質水溶液を注入する。内部の脱気を十分に行い、最終的に小孔をエポキシ樹脂接着剤で封じる。

【実施例】

【0055】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、例中の各特性値は、下記の方法により測定した。

(1) 固有粘度

固有粘度($[\eta]\text{dl/g}$)は、 35°C の α -クロロフェノール溶液で測定した。

【0056】

(2) フィルム厚み

マイクロメーター(アンリツ(株)製のK-402B型)を用いて、フィルムの連続製膜方向および幅方向に各々 10cm 間隔で測定を行い、全部で300ヶ所のフィルム厚みを測定した。得られた300ヶ所のフィルム厚みの平均値を算出してフィルム厚みとした。

【0057】

(3) 熱収縮率

200°C に温度設定されたオープンの中に無緊張状態で10分間フィルムを保持し、フィルム長手方向(MD)および幅方向(TD)について各々の加熱処理前後での寸法変化を熱収縮率として下式により算出し、長手方向(MD)と幅方向(TD)の熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率}\% = ((L_0 - L) / L_0) \times 100$$

ただし、 L_0 : 熱処理前の標点間距離、 L : 熱処理後の標点間距離

【0058】

(4) 塗布層の厚み

フィルムの小片をエポキシ樹脂(リファインテック(株)製エポマウント)中に包埋し、Reichert-Jung社製Microtome2050を用いて包埋樹脂ごと 50nm 厚さにスライスし、透過型電子顕微鏡(LEM-2000)にて加速電圧 100KV 、倍率10万倍にて観察し、塗膜層の厚みを測定した。

【0059】

(5) 表面抵抗値

4探針式表面抵抗率測定装置[三菱化学(株)製、ロレスタGP]を用いて任意の5点を測定し、その平均値を代表値として用いた。

【0060】

(6) 表面張力

表面張力が既知である水、およびヨウ化メチレンの透明導電性薄膜に対する接触角: θ_w 、 θ_y を接触角計(協和界面科学社製「CA-X型」)を使用し、 25°C 、 $50\%\text{RH}$ の条件で測定した。これらの測定値を用い、以下の様にして透明導電性薄膜の表面張力 γ_s を算出した。

透明導電性薄膜の表面張力 γ_s は、分散性成分 γ_{sd} と極性成分 γ_{sp} との和である。即ち、

$$\gamma_s = \gamma_{sd} + \gamma_{sp} \quad (\text{式1})$$

また、Youngの式より、

$$\gamma_s = \gamma_{sw} + \gamma_w \cdot \cos \theta_w \quad (\text{式2})$$

$$\gamma_s = \gamma_{sy} + \gamma_y \cdot \cos \theta_y \quad (\text{式3})$$

ここで、 γ_{sw} は透明導電性薄膜と水との間に働く張力、 γ_{sy} は透明導電性薄膜とヨウ化メチレンとの間に働く張力、 γ_w は水の表面張力、 γ_y はヨウ化メチレンの表面張力である。

また、Fowkesの式より、

$$\gamma_{sw} = \gamma_s + \gamma_w - 2 \times (\gamma_{sd} \cdot \gamma_{wd})^{1/2} - 2 \times (\gamma_{sp} \cdot \gamma_{wp})^{1/2} \quad (\text{式4})$$

$$\gamma_{sy} = \gamma_s + \gamma_y - 2 \times (\gamma_{sd} \cdot \gamma_{yd})^{1/2} - 2 \times (\gamma_{sp} \cdot \gamma_{yp})^{1/2} \quad (\text{式5})$$

である。ここで、 γ_{wd} は水の表面張力の分散性成分、 γ_{wp} は水の表面張力の極性成分、 γ_{yd} はヨウ化メチレンの表面張力の分散性成分、 γ_{yp} はヨウ化メチレンの表面張力の極性成分である。

式1～5の連立方程式を解くことにより、透明導電性薄膜の表層張力 $\gamma_s = \gamma_{sd} + \gamma_{sp}$ を算出できる。この時、水の表面張力(γ_w): 72.8 mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力(γ_y): 50.5 mN/m、水の表面張力の分散性成分(γ_{wd}): 21.8 mN/m、水の表面張力の極性成分(γ_{wp}): 51.0 mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力の分散性成分(γ_{yd}): 49.5 mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力の極性成分(γ_{yp}): 1.3 mN/mを用いた。

【0061】

(7) 多孔質半導体層の密着性

多孔質半導体層表面にガーゼを50 g/cm²の加重で5往復し、剥離の程度を目指にて評価した。剥離が見られないものを○、部分的に剥離が見られるものを△、完全に剥離したものを×とした。

【0062】

(8) 光発電効率: 25 mm²大の色素増感太陽電池を形成し、AM1.5疑似太陽光100 mW/cm²照射下でのI-V測定により、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子、光発電効率をもとめた。なお、測定には分光計器製CEP-2000型分光感度測定装置を用いた。

【0063】

[実施例1]

<フィルム用ポリマーの作成>

ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸ジメチル100部、およびエチレングリコール60部を、エステル交換触媒として酢酸マンガン四水塩0.03部を使用し、150℃から238℃に徐々に昇温させながら120分間エステル交換反応を行なった。途中反応温度が170℃に達した時点で三酸化アンチモン0.024部を添加し、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチル(エチレングリコール中で135℃、5時間0.11～0.16 MPaの加圧下で加熱処理した溶液: リン酸トリメチル換算量で0.023部)を添加した。その後反応生成物を重合反応器に移し、290℃まで昇温し、27 Pa以下の高真空中にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.62 dl/gの、実質的に粒子を含有しない、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを得た。

【0064】

<ポリエステルフィルムの作成>

このポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートのペレットを170℃で6時間乾燥後、押出機ホッパーに供給し、熔融温度305℃で熔融し、平均目開きが17 μmのステンレス鋼細線フィルターで濾過し、3 mmのスリット状ダイを通して表面温度60℃の回転冷却ドラム上で押出し、急冷して未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを120℃にて予熱し、さらに低速、高速のロール間で15 mm上方より850℃のIRヒーターにて加熱して縦方向に3.2倍に延伸した。この縦延伸後のフィルムの片面に下記の塗剤Aを乾燥後の塗膜厚みが0.08 μmになるようにロールコーターで塗工し易接層を形成した。

【0065】

続いてテンターに供給し、140℃にて横方向に3.3倍に延伸した。得られた二軸配向フィルムを244℃の温度で5秒間熱固定し、固有粘度が0.58 dl/g、厚み1

25 μ m のポリエステルフィルムを得た。200℃、10分で処理した際のポリエステルフィルムの長手方向の熱収縮率は0.58%、幅方向の熱収縮率は0.12%、長手方向と幅方向の熱収縮率の差は0.46%であった。

【0066】

<塗剤A>

テレフタル酸ジメチル92部、イソフタル酸ジメチル12部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸17部、エチレングリコール54部及びジエチレングリコール62部をエステル交換反応器に仕込み、これにテトラブトキシチタン0.05部を添加して窒素雰囲気下で温度を230℃にコントロールして加熱し、生成するメタノールを留去させてエステル交換反応を行った。次いで、この反応系の温度を徐々に255℃まで上昇させ、系内を1mmHgの減圧にして重縮合反応を行い、共重合ポリエステルの得た。

【0067】

このポリエステル25部をテトラヒドロフラン75部に溶解させ、得られた溶液に10000回転/分の高速攪拌下で水75部を滴下して乳白色の分散体を得、次いでこの分散体を20mmHgの減圧下で蒸留し、テトラヒドロフランを留去し、固形分が25重量%のポリエステルの水分散体を得た。

【0068】

次に、四つ口フラスコに、界面活性剤としてラウリルスルホン酸ナトリウム3部、およびイオン交換水181部を仕込んで窒素気流中で60℃まで昇温させ、次いで重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5部、亜硝酸水素ナトリウム0.2部を添加し、更にモノマー類である、メタクリル酸メチル70部、アクリル酸エチル25部、N-メチロールアクリルアミド5部の混合物を3時間にわたり、液温が60~70℃になるよう調整しながら滴下した。滴下終了後も同温度範囲に2時間保持しつつ、攪拌下に反応を継続させ、次いで冷却して固形分が35%重量のアクリルの水分散体を得た。

【0069】

一方で、シリカフィラー（平均粒径：100nm）（日産化学株式会社製 商品名スノーテックスZL）を0.3重量%、濡れ剤として、ポリオキシエチレン（n=9）ラウリルエーテル（花王株式会社製 商品名エマルゲン109P）を0.4重量%添加した水溶液を作成した。

【0070】

上記のポリエステルの水分散体10重量部、アクリルの水分散体3重量部と水溶液87重量部を混合して、塗剤Aを作成した。

【0071】

<透明導電層形成>

ポリエステルフィルムの易接層が形成された片面に、特開昭63-908号公報の実施例6に記載の方法で、膜厚280nmのITOからなる透明導電層を形成した。透明導電層の表面抵抗値は18 Ω /□であった。次いで、常圧プラズマ表面処理装置（積水化学工業製AP-T03-L）を用いて、窒素気流下（60L/分）、1m/分にて透明導電層表面にプラズマ処理を施した。このとき、表面抵抗値18 Ω /□、表面張力は71.5mN/mであった。

【0072】

<反射防止層>

積層フィルムの透明導電層を形成した面とは反対側の面に、厚さ75nmで屈折率1.89のY₂O₃層、その上に厚さ120nmで屈折率2.3のTiO₂層、更にその上に厚さ90nmで屈折率1.46のSiO₂を、夫々高周波スパッタリング法によって製膜し、反射防止処理層とした。各静電体薄膜を製膜するに際し、いずれも真空度は1 $\times 10^{-3}$ Torrとし、ガスとしてAr:55sccm、O₂:5sccmを流した。また、基板は製膜行程中、加熱もしくは冷却をすることなく室温のままとした。

【0073】

<多孔質半導体層形成>

積層フィルムの透明導電層の上に、市販されている低温形成型多孔質二酸化チタン層形成用ペースト(昭和電工製SP-200)をバーコーターにて塗布し、大気中200℃で30分間の熱処理を行って厚み5 μ mになるように多孔質二酸化チタン層を形成し、色素増感型太陽電池の電極を作成した。密着性の評価を行ったところ、剥離はまったく見られず評価は○であった。

【0074】

＜色素増感型太陽電池の作成＞

この電極をルテニウム錯体(Ru535bisTBA、Solaronix製)の300 μ Mエタノール溶液中に24時間浸漬し、光作用電極表面にルテニウム錯体を吸着させた。また、前記の積層フィルムの透明導電層上にスパッタリング法によりPt膜を堆積して対向電極を作成した。電極と対向電極を、熱圧着性のポリエチレンフィルム製フレーム型スペーサー(厚さ20 μ m)を介して重ね合わせ、スペーサー部を120℃に加熱し、両電極を圧着する。さらに、そのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールする。電解質溶液(0.5Mのヨウ化リチウム、0.05Mのヨウ素、0.5Mの4-tert-ブチルピリジン、0.5Mのヨウ化1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウム、平均粒径20 μ mのナイロンビーズ3重量%を含む3-メトキシプロピオニトリル溶液)を注入した後、エポキシ系接着剤でシールした。

【0075】

完成した色素増感型太陽電池のI-V測定(有効面積25mm²)を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.71V、7.1mA/cm²、0.68であり、その結果、光発電効率は3.4%であった。

【0076】

[実施例2、3および比較例1]

ポリエステルフィルム作成時に、縦延伸倍率、横延伸倍率、熱固定温度を表1のように変えた他は実施例1と同様にして積層フィルム、電極および色素増感型太陽電池を得た。ポリエステルフィルムの縦方向、横方向の200℃で10分処理したあとの熱収縮率およびその差、多孔質半導体層の密着性、色素増感型太陽電池の光発電効率は、表1に示す通りであった。

【0077】

【表1】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 |
|--------------------|-----|------|------|------|------|
| 縦延伸倍率 | 倍 | 3.2 | 3.0 | 3.3 | 3.4 |
| 横延伸倍率 | 倍 | 3.3 | 3.1 | 3.1 | 3.2 |
| 熱固定温度 | ℃ | 244 | 244 | 238 | 236 |
| 200℃ 10分における熱収縮率 % | 縦方向 | 0.55 | 0.37 | 0.82 | 1.17 |
| | 横方向 | 0.10 | 0.09 | 0.29 | 0.32 |
| | 差 | 0.45 | 0.28 | 0.53 | 0.85 |
| 多孔質半導体層の密着性 | | ○ | ○ | ○ | △ |
| 光発電効率 | % | 3.4 | 3.7 | 2.7 | 1.5 |

【0078】

[実施例4]

易接着層を形成するための塗剤を塗剤Bに変更する他は、実施例1と同様にポリエステルフィルムを作成した後、フィルムを懸垂状態で、弛緩率0.9%、温度205℃で熱弛

緩させた。200℃、10分で処理した際のポリエステルフィルムの長手方向の熱収縮率は0.13%、幅方向の熱収縮率は0.03%、長手方向と幅方向の熱収縮率の差は0.10%であった。

【0079】

<ハードコート>

得られたポリエステルフィルムを用い、この易接層側にUV硬化性ハードコート剤(JSR製 デソライトR7501)を厚さ約5 μ mになるよう塗布し、UV硬化させてハードコート層を形成した。

【0080】

<透明導電層形成>

ハードコート層が形成された片面に、ITOターゲット(錫濃度は二酸化錫換算で10重量%)を用いた直流マグネトロンスパッタリング法により、膜厚400nmのITOからなる透明導電層を形成した。透明導電層のスパッタリング法による形成は、プラズマの放電前にチャンバー内を 5×10^{-4} Paまで排気した後、チャンバー内にアルゴンと酸素の混合ガス(酸素濃度は0.5体積%)を導入して圧力を0.3 Paとし、ITOターゲットに1000 W印加して行った。透明導電層の表面抵抗値は $19 \Omega/\square$ であった。

【0081】

次いで、常圧プラズマ表面処理装置(積水化学工業製AP-T03-L)を用いて、窒素気流下(60 L/分)、1 m/分にて透明導電層表面にプラズマ処理を施した。このとき、表面抵抗値 $20 \Omega/\square$ 、表面張力は71.8 mN/mであった。

【0082】

積層フィルムの透明導電層を形成した面とは反対側の面に、実施例1同様に反射防止層を形成したのち、二酸化チタンペーストを塗布後の熱処理温度を220℃にした他は実施例1と同様に多孔質半導体層を形成し、色素増感型太陽電池の電極を作成した。密着性評価を行ったところ、剥離は全く見られず評価は○であった。

【0083】

この電極を用いて実施例1と同様に色素増感太陽電池を作成した。I-V測定(有効面積 25 mm^2)を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.70 V、 8.5 mA/cm^2 、0.72であり、その結果、光発電効率は4.3%であった。

【0084】

<塗剤B>

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル66部、イソフタル酸ジメチル47部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル8部、エチレングリコール54部、ジエチレングリコール62部を反応器に仕込み、これにテトラブトキシチタン0.05部を添加して窒素雰囲気下で温度を230℃にコントロールして加熱し、生成するメタノールを留去させてエステル交換反応を行った。次いで反応系の温度を徐々に255℃まで上昇させ系内を1 mmHgの減圧にして重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。このポリエステル25部をテトラヒドロフラン75部に溶解させ、得られた溶液に10000回転/分の高速攪拌下で水75部を滴下して乳白色の分散体を得、次いでこの分散体を20 mmHgの減圧下で蒸留し、テトラヒドロフランを留去し、固形分が25重量%のポリエステルの水分散体を得た。

【0085】

次に、四つ口フラスコに、界面活性剤としてラウリルスルホン酸ナトリウム3部、およびイオン交換水181部を仕込んで窒素気流中で60℃まで昇温させ、次いで重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5部、亜硝酸水素ナトリウム0.2部を添加し、更にモノマー類である、メタクリル酸メチル30.1部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン21.9部、ポリエチレンオキシド($n=10$)メタクリル酸39.4部、アクリルアミド8.6部の混合物を3時間にわたり、液温が60~70℃になるよう調整しながら滴下した。滴下終了後も同温度範囲に2時間保持しつつ、攪拌下に反応を継続させ、次いで冷却して固形分が35重量%のアクリルの水分散体を得た。

【0086】

一方で、シリカフィラー（平均粒径：100nm）（日産化学株式会社製 商品名スノーテックスZL）を0.2重量%、濡れ剤として、ポリオキシエチレン（n=7）ラウリルエーテル（三洋化成株式会社製 商品名ナロアクティーN-70）の0.3重量%添加した水溶液を作成した。

【0087】

上記のポリエステルの水分散体8重量部、アクリルの水分散体7重量部と水溶液85重量部を混合して、塗剤Bを作成した。

【0088】

[実施例5, 6および比較例2, 3]

実施例4において、多孔質半導体層の熱処理温度を表2のように変えて電極を作成した。多孔質半導体層の密着性、およびこの電極を用いて作成した色素増感型太陽電池の光発電効率を表2に示す。

【0089】

【表2】

| | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例2 | 比較例3 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| 多孔質半導体の 熱処理温度 ℃ | 220 | 180 | 240 | 160 | 255 |
| 密着性評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 光発電効率 % | 4.3 | 3.4 | 4.0 | 1.9 | * |

* 電極の変形が著しく、電池が作成できなかった。

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明は、色素増感型太陽電池用電極の製造方法として好適に利用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明導電層と多孔質半導体層の密着性に優れ、光発電性能の高い色素増感太陽電池用電極を提供する。

【解決手段】 200℃で10分間処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が0.8%以下であるポリエステルフィルムの片面に透明導電層を形成し、そのうえに酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズの中から選ばれる少なくとも1種の酸化物を170～250℃で焼き付けることにより多孔質半導体層を形成する、色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 5 8 9 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 0 2 2 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目1番1号

氏 名

帝人デュポンフィルム株式会社